

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

62/68 (C) Derwent

AN - 1997-328511 [30]

XA - C1997-105617

XP - N1997-272414

TI - Soil-stabilising polyurethane foam resin composition - comprises isocyanate terminated prepolymer, viscosity controller and aqueous solution of silicate etc.

DC - A25 A93 C04 Q42

PA - (NIPO) NIPPON POLYURETHANE KOGYO KK

NP - 1

NC - 1

PN - JP09132634 A 19970520 DW1997-30 C08G-018/79 12p *
AP: 1996JP-0156272 19960528

PR - 1995JP-0255558 19950907

AB - JP09132634 A

- Soil-stabilising polyurethane (PU) resin composition comprises: (A) an organic type mixture of (A1) **isocyanate terminated prepolymer prepared from (a1) an organic polyisocyanate with (a2) an active hydrogen group containing compound and (A2) a viscosity-controlling agent** and (B) an inorganic type mixture consisting of aqueous solution of silicate and/or an aqueous silica sol, a coupling agent, an amine type catalyst and an expanding agent. (a1) is (a1-1) diphenylmethane diisocyanate (DDPIC) type polyisocyanate and isocyanurate cyclic trimer of hexamethylene diisocyanate (HMDC) or (a1-2) DDPIC type polyisocyanate, urethodione dimer of HMDC and isocyanurate cyclic trimer of HMDC.
- Also claimed is the soil-stabilising composition which also contains a surfactant.
 - Preferably, (a2) is (i) **polyether glycol which contains 2-8 functional groups, having 60-95 wt.% ethylene oxide (EO) unit and has a molecular weight of 500-5000 or mixture of (i) and 4-50C monoalcohol.**
 - USE/ADVANTAGE - The soil-stabilising resin composition is injected into soil to solidify. The stabilising method is applied to tunnels of mountains for cutting a large section-tunnel and underground of large depth. The composition has good viscosity and reaction speed, good permeating and packing properties to soil and good flame-retardancy. (Dwg.0/0)

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-132634

(43)公開日 平成9年(1997)5月20日

(51)Int.Cl. ⁹	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 18/79	N F L		C 0 8 G 18/79	N F L
C 0 9 K 17/30			C 0 9 K 17/30	P
17/46			17/46	P
E 0 2 D 3/12	1 0 1		E 0 2 D 3/12	1 0 1
// (C 0 8 G 18/79				

審査請求 未請求 請求項の数6 F D (全 12 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平8-156272

(22)出願日 平成8年(1996)5月28日

(31)優先権主張番号 特願平7-255558

(32)優先日 平7(1995)9月7日

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000230135

日本ポリウレタン工業株式会社

東京都港区虎ノ門1丁目2番8号

(72)発明者 田中 一幸

東京都足立区千住元町20-11

(72)発明者 谷 憲介

神奈川県横浜市長区中田町1609-25

(54)【発明の名称】 土壌安定化ポリウレタン発泡樹脂組成物、及び該組成物を用いた土壌安定化方法

(57)【要約】

【課題】 公知の有機-無機複合系における、固結の際の大きな内部発熱、生成発泡固結体の不均質性、不安定性、及び物性を改善すると共に、反応速度が適当で土壌への浸透性や充填性にも優れた土壌安定化ポリウレタン系発泡樹脂用組成物、及び該組成物を用いた土壌安定化方法を提供する。

【解決手段】有機系混合物と無機系混合物とからなり、有機系混合物は、MDI系イソシアネートとHDI系イソシアネートを併用し、官能基数2~8の活性水素基含有化合物、モノアルコールからなるNCO基末端プレポリマー、粘度調整剤及び場合により界面活性剤からなる。無機系混合物は、ケイ酸塩水溶液及び/又は水性シリカゾル、カップリング剤、アミン系触媒、発泡剤及び場合により界面活性剤からなる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 有機ポリイソシアネートと活性水素基含有化合物とを反応させて得られるNCO基末端プレポリマー及び粘度調整剤からなる有機系混合物と、

(B) ケイ酸塩水溶液及び／又は水系シリカゾル、カップリング剤、アミン系触媒及び発泡剤からなる無機系混合物とから成る土壤安定化ポリウレタン発泡樹脂組成物であって、

NCO基末端プレポリマー成分に使用する有機ポリイソシアネートがジフェニルメタンジイソシアネート系ポリイソシアネートとヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート環状三量体、又はジフェニルメタンジイソシアネート系ポリイソシアネートとヘキサメチレンジイソシアネートのウレトジオン二量体とヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート環状三量体であることを特徴とする土壤安定化ポリウレタン発泡樹脂組成物。

【請求項2】 (A) 有機ポリイソシアネートと活性水素基含有化合物とを反応させて得られるNCO基末端プレポリマー、粘度調整剤及び界面活性剤からなる有機系混合物と、(B) ケイ酸塩水溶液及び／又は水系シリカゾル、カップリング剤、アミン系触媒及び発泡剤からなる無機系混合物とから成る土壤安定化ポリウレタン発泡樹脂組成物であって、

NCO基末端プレポリマー成分に使用する有機ポリイソシアネートがジフェニルメタンジイソシアネート系ポリイソシアネートとヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート環状三量体、又はジフェニルメタンジイソシアネート系ポリイソシアネートとヘキサメチレンジイソシアネートのウレトジオン二量体とヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート環状三量体であることを特徴とする土壤安定化ポリウレタン発泡樹脂組成物。

【請求項3】 (A) 有機ポリイソシアネートと活性水素基含有化合物とを反応させて得られるNCO基末端プレポリマー及び粘度調整剤からなる有機系混合物と、

(B) ケイ酸塩水溶液及び／又は水系シリカゾル、カップリング剤、アミン系触媒、発泡剤及び界面活性剤からなる無機系混合物とから成る土壤安定化ポリウレタン発泡樹脂組成物であって、

NCO基末端プレポリマー成分に使用する有機ポリイソシアネートがジフェニルメタンジイソシアネート系ポリイソシアネートとヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート環状三量体、又はジフェニルメタンジイソシアネート系ポリイソシアネートとヘキサメチレンジイソシアネートのウレトジオン二量体とヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート環状三量体であることを特徴とする土壤安定化ポリウレタン発泡樹脂組成物。

【請求項4】 (A) 有機ポリイソシアネートと活性水

素基含有化合物とを反応させて得られるNCO基末端プレポリマー、粘度調整剤及び界面活性剤からなる有機系混合物と、(B) ケイ酸塩水溶液及び／又は水系シリカゾル、カップリング剤、アミン系触媒、発泡剤及び界面活性剤からなる無機系混合物とから成る土壤安定化ポリウレタン発泡樹脂組成物であって、

NCO基末端プレポリマー成分に使用する有機ポリイソシアネートがジフェニルメタンジイソシアネート系ポリイソシアネートとヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート環状三量体、又はジフェニルメタンジイソシアネート系ポリイソシアネートとヘキサメチレンジイソシアネートのウレトジオン二量体とヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート環状三量体であることを特徴とする土壤安定化ポリウレタン発泡樹脂組成物。

【請求項5】 活性水素基含有化合物が、エチレンオキシドユニットを60～95重量%含有する官能基数2～8で分子量500～5000のポリエーテルグリコール又は、エチレンオキシドユニットを60～95重量%含有する官能基数2～8で分子量500～5000のポリエーテルグリコールと炭素数4～50のモノアルコールとを併用することを特徴とする請求項1～4に記載の土壤安定化ポリウレタン発泡樹脂組成物。

【請求項6】 請求項1～5のいずれか一項に記載の土壤安定化ポリウレタン発泡樹脂組成物を土壤に注入することを特徴とする土壤安定化方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、土壤安定化ポリウレタン発泡樹脂組成物、及び該組成物を用いた土壤安定化方法に関する、更に詳しくは、特定のNCO基末端プレポリマー成分と珪酸塩水溶液を主成分とする土壤安定化ポリウレタン発泡樹脂組成物、及び該組成物を用いた土壤安定化方法で、土木・建築関連の止水材料、アンカーボルト固着材料、地盤強化材料等に極めて重要な材料である。

【0002】

【従来の技術】従来、ケイ酸アルカリ金属塩の水溶液から、酸又は潜在的酸的作用によって、無機質のシリカゲルプラスチックを製造出来ることが知られている。水ガラスからは軽量フォームプラスチックも製造される。これらの製品は加熱時に高い寸法安定性を有し、完全に不燃性であるが、碎け易く、強度は小さく、且つ完全に固化するまでは耐水性に乏しい。一方、有機ポリイソシアネートと活性水素基含有化合物からポリウレタン樹脂やポリ尿素樹脂が製造できることは公知である。これらは、発泡性土壤安定化樹脂として広く使用されており、硬化速度、樹脂密度、物理的特性等を広く変化させることが可能である。例えば、特開平7-97566号公報には、止水用薬剤としてジイソシアネートとポリエーテ

ルグリコールとを反応させて得られるNCO基含有プレポリマーを、硬化促進剤を含有する金属塩水溶液と混合して用いる発明が開示されている。しかし、無機プラスチックに比較すると極めてコスト高になり、外気温による原材料の粘度変化が大きく、作業性が劣っている。そこで、これらの無機質のプラスチックと有機質の樹脂の欠点を互いに改善する技術が種々提案されている。例えば、特公昭62-21039号公報には、親水性ポリオキシアルキレンポリオールと有機ポリイソシアネートとを反応させた末端NCO基含有ウレタンプレポリマーを含有する主剤と、ケイ酸ソーダ又はポルトランドセメント類の希薄水溶液を含有する硬化剤を使用する地盤安定処理工法が開示されている。また、特開平4-283290号公報には、ケイ酸ソーダ水溶液とポリイソシアネート及び反応性希釈剤等とから成る土質等の安定化用注入薬液組成物、並びにこれを使用した地盤の安定強化止水工法が記載されている。これに類似した発明として、特公平7-72271号公報、特開平4-283290号公報等の発明において、ポリイソシアネート及び反応性希釈剤のかわりに、有機ポリイソシアネートとポリオキシアルキレンモノ又はポリオールを反応させたNCO基含有親水性ウレタンプレポリマーを使用した技術が開示されている。更に、特開平5-78667号公報には、ケイ酸アルカリ金属塩の水溶液とイソシアネートプレポリマーを主成分とする岩盤固結用薬液が開示されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、これら従来公知の無機-有機複合系においては、固結の際に大きな内部発熱が生じ、生成する（発泡）固結体は不均質、不安定であり、その物性も不十分である。本発明者等は、このような公知技術の問題点を改善するため、土壌安定化ポリウレタン系発泡樹脂を得るに際し、NCO基末端プレポリマーからなる有機系と無機系水性液との複合において、土壌安定化樹脂として要求される特性について鋭意研究検討した結果、特定の有機-無機複合系にカップリング剤とアミン系触媒と粘度調整剤と場合により界面活性剤を併用することにより、前記従来技術の欠点を改善できるだけでなく、反応速度が適当で土壌への浸透性や充填性にも優れ、土壌を安定化しうることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0004】

【課題を解決するための手段】即ち本発明は、(A)有機ポリイソシアネートと活性水素基含有化合物とを反応させて得られるNCO基末端プレポリマー及び粘度調整剤からなる有機系混合物と、(B)ケイ酸塩水溶液及び／又は水系シリカゾル、カップリング剤、アミン系触媒及び発泡剤からなる無機系混合物とから成る土壌安定化ポリウレタン発泡樹脂組成物であって、NCO基末端プレポリマー成分に使用する有機ポリイソシアネートがジ

フェニルメタンジイソシアネート系ポリイソシアネートとヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート環状三量体、又はジフェニルメタンジイソシアネート系ポリイソシアネートとヘキサメチレンジイソシアネートのウレトジオン二量体とヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート環状三量体であることを特徴とする土壌安定化ポリウレタン発泡樹脂組成物である。

【0005】本発明は、(A)有機ポリイソシアネートと活性水素基含有化合物とを反応させて得られるNCO基末端プレポリマー、粘度調整剤及び界面活性剤からなる有機系混合物と、(B)ケイ酸塩水溶液及び／又は水系シリカゾル、カップリング剤、アミン系触媒及び発泡剤からなる無機系混合物とから成る土壌安定化ポリウレタン発泡樹脂組成物であって、NCO基末端プレポリマー成分に使用する有機ポリイソシアネートがジフェニルメタンジイソシアネート系ポリイソシアネートとヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート環状三量体、又はジフェニルメタンジイソシアネート系ポリイソシアネートとヘキサメチレンジイソシアネートのウレトジオン二量体とヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート環状三量体であることを特徴とする土壌安定化ポリウレタン発泡樹脂組成物である。

【0006】本発明は、(A)有機ポリイソシアネートと活性水素基含有化合物とを反応させて得られるNCO基末端プレポリマー及び粘度調整剤からなる有機系混合物と、(B)ケイ酸塩水溶液及び／又は水系シリカゾル、カップリング剤、アミン系触媒、発泡剤及び界面活性剤からなる無機系混合物とから成る土壌安定化ポリウレタン発泡樹脂組成物であって、NCO基末端プレポリマー成分に使用する有機ポリイソシアネートがジフェニルメタンジイソシアネート系ポリイソシアネートとヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート環状三量体、又はジフェニルメタンジイソシアネート系ポリイソシアネートとヘキサメチレンジイソシアネートのウレトジオン二量体とヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート環状三量体であることを特徴とする土壌安定化ポリウレタン発泡樹脂組成物である。

【0007】本発明は、(A)有機ポリイソシアネートと活性水素基含有化合物とを反応させて得られるNCO基末端プレポリマー、粘度調整剤及び界面活性剤からなる有機系混合物と、(B)ケイ酸塩水溶液及び／又は水系シリカゾル、カップリング剤、アミン系触媒、発泡剤及び界面活性剤からなる無機系混合物とから成る土壌安定化ポリウレタン発泡樹脂組成物であって、NCO基末端プレポリマー成分に使用する有機ポリイソシアネートがジフェニルメタンジイソシアネート系ポリイソシアネートとヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート環状三量体、又はジフェニルメタンジイソシアネート系ポリイソシアネートとヘキサメチレンジイソシアネートのウレトジオン二量体とヘキサメチレンジイソシアネ

ートのイソシアヌレート環状三量体であることを特徴とする土壤安定化ポリウレタン発泡樹脂組成物である。

【0008】本発明は、活性水素基含有化合物が、エチレンオキシドユニットを60～95重量%含有する官能基数2～8で分子量500～5000のポリエーテルグリコール又は、エチレンオキシドユニットを60～95重量%含有する官能基数2～8で分子量500～5000のポリエーテルグリコールと炭素数4～50のモノアルコールとを併用することを特徴とする前記に記載の土壤安定化ポリウレタン発泡樹脂組成物である。

【0009】本発明は、前記の土壤安定化ポリウレタン発泡樹脂組成物を土壤に注入することを特徴とする土壤安定化方法である。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明の(A)成分であるNCO基末端プレポリマーに使用する有機ポリイソシアネートとしては、ジフェニルメタンジイソシアネート(以下MDIと略す)系ポリイソシアネートとヘキサメチレンジイソシアネート(以下HDIと略す)のイソシアヌレート環状三量体、又はMDI系ポリイソシアネートとHDIのウレジオン二量体とHDIのイソシアヌレート環状三量体の混合物等がある。

【0011】有機ポリイソシアネートの一成分となるMDI系ポリイソシアネートには、例えば、MDI、ポリフェニルメタンポリイソシアネート(以下ポリメリックMDIと略す)や水素添加MDI等が挙げられる。このMDIには、4, 4'-MDI、2, 4'-MDI、2, 2'-MDI等の異性体の混合物、異性体含有ポリメリックMDI等があり、これらは、単独又は2種以上の混合物として使用することができる。これらポリイソシアネートは、NCO基の一部をビウレット、アロファネート、カルボジイミド、オキサゾリドン、アミド、イミド等に変性したものも使用することができる。好ましいMDI系ポリイソシアネートは、4, 4'-MDI、2, 4'-MDI、2, 2'-MDI等の任意の割合の混合物、ポリメリックMDI、ポリメリックMDIに各種異性体の混合物等である。

【0012】その他、本発明の(A)成分であるNCO基末端プレポリマー成分を得るためのMDI系ポリイソシアネートに併用することができるポリイソシアネートとしては、例えばp-フェニレンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、1, 3-キシリレンジイソシアネート、1, 4-キシリレンジイソシアネート、1, 4-ナフチレンジイソシアネート、1, 5-ナフチレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート、2-ニトロジフェニル-4, 4'-ジイソシアネート、2, 2'-ジフェニルプロパン-4, 4'-ジイソシアネート、3, 3'-ジメチルジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルプロパンジイソシアネート等を挙げる

ことができる。

【0013】本発明に用いられるHDIのイソシアヌレート環状三量体としては、HDIのNCO基の一部を必要に応じてポリオール付加体とした後イソシアヌレート化させて得られる。このHDIのポリオール付加体は、全NCO基の一部(15重量%以下)をポリオール付加体とした後、イソシアヌレート化したものである。ポリオール付加体を得るためのポリオールとしては、分子量3000以下の2～3官能のポリオールが用いられる。2官能のポリオールとしては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1, 3-ブタンジオール(以下、1, 3-BDと略す)、1, 4-ブタンジオール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキサジオール(以下、1, 6-HDと略す)、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、2, 2-ジエチル-1, 3-プロパンジオール、2-n-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオール(以下、2BEPDと略す)等のジオールや2価のポリエステルポリオール、又はポリエーテルポリオール等が挙げられる。

【0014】3官能のポリオールとしては、例えば、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン等のトリオールや3価のポリエーテルポリオール等が挙げられる。更に2官能以上のポリエステルポリオールが挙げられる。これらポリオールは1種または2種以上の混合物として使用することができる。ポリオールの好ましい分子量は、62～1000である。

【0015】このウレタン化率は、全イソシアネートに対して15重量%以下が好ましい。15重量%以上になると、その後生成するイソシアヌレート三量体の特長を十分発揮することができなくなる。更に好ましくは、1～11重量%である。

【0016】このようにして得られたHDIのポリオール付加体、又はHDIに一般式 $C_nH_{2n+1}COOH$ で示される有機酸のカリウム又はナトリウム塩を触媒として、単独又は併用し、必要に応じて助触媒を使用し、100℃以下で反応を行なうことができる。使用できる触媒としては、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、ヘプタン酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、ウンデシル酸及びこれらの脂肪酸のカリウム又はナトリウム塩が挙げられる。

【0017】これらの触媒と同時に、助触媒としてフェノール性ヒドロキシ化合物、アルコール性ヒドロキシ化合物、または第三級アミン類を用いると反応をさらに容易に進行させることができる。このようなHDIのイソシアヌレート化反応は、40～80℃で3～5時間で行うことができる。HDIのイソシアヌレート環状三量体のNCO含量は、16.5～23.5重量%である。また反応は、HDIにポリオールと三量触媒を同時に加えて、ポリオール付加体と環状三量体を同時に得ること

ができる。

【0018】本発明に用いられるHDIのウレトジオン二量体とHDIのイソシアヌレート環状三量体の混合物は、HDIのNCO基の一部を必要に応じてポリオール付加体とした後ウレトジオン二量化とイソシアヌレート環状三量化させて得られる。このHDIのポリオール付加体は、全NCO基の一部(15重量%以下)をポリオール付加体とした後、イソシアヌレート化したものである。このポリオールは、HDIのイソシアヌレート環状三量体を得るときに使用したポリオールを用いることができる。HDIのウレトジオン二量体とHDIのイソシアヌレート環状三量体を得るための効果的な触媒としては、トリエチルホスフィン、ジブチルエチルホスフィン、トリ-n-プロピルホスフィン、トリオクチルホスフィン、トリアミルホスフィン等のホスフィン類が挙げられる。反応は、三量体を得るときと同様にして行うことができる。このようにして得た反応混合物は、例えば薄膜蒸留により未反応HDI(モノマー)を除去することができる。HDIのウレトジオン二量体とイソシアヌレート環状三量体は、該二量体20~60重量%に対して環状三量体は11~40重量%の比率である。このNCO含量は、17~25重量%である。

【0019】本発明の有機ポリイソシアネートの構成は、MDI系のポリイソシアネート100重量部に対して、HDIのイソシアヌレート環状三量体、又はHDIの二量体とHDIのイソシアヌレート環状三量体の混合物は5~30重量部である。

【0020】本発明の(A)成分であるNCO基末端プレポリマーを得るための活性水素基含有化合物としては、官能基数が2~8、分子量500~5000の活性水素基含有化合物、必要に応じて炭素数4~50のモノアルコール等が挙げられる。官能基数が2~8、分子量500~5000の活性水素基含有化合物としては、例えば、エチレングリコール、プロパンジオール、ブタンジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、デカメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、シュクローズ、グルコース、フラクトースソルビトール等の単独又は2種以上の混合物、及びエチレンジアミン、プロピレンジアミン、ジエチレントリアミン、トルエンジアミン、メタフェニレンジアミン、ジフェニルメタンジアミン、キシリレンジアミン等のようなアミン類の単独又は2種以上の混合物あるいは、これらの化合物の2種以上を開始剤として、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、アミレンオキシド、グリシジルエーテル、メチルグリシジルエーテル、n-ブチルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル等のモノマーの一種又

はそれ以上を公知の方法により付加重合することによって得られたものが挙げられる。活性水素基含有化合物は、全アルキレンオキシド中にエチレンオキシドを60~95重量%含有するポリエーテルポリオールである。好ましくはエチレンオキシドを80~95重量%含有し、好ましい分子量は、1000~4000である。この場合、使用量は、有機ポリイソシアネート100重量部に対して活性水素基含有化合物は、0.1~1.5重量部である。好ましくは、2~10重量部である。また必要に応じて前記の分子量62~500未満のグリコール、ポリオール等を併用することができる。

【0021】本発明のNCO基末端プレポリマー成分を得るための必要に応じて使用することのできる活性水素基含有化合物としては、炭素数4~50のモノアルコールがある。このモノアルコールには、直鎖状モノアルコールと分岐状モノアルコールとがある。炭素数5~50の直鎖状モノアルコールとしては、アミルアルコール、ヘキシルアルコール、ヘプチルアルコール、オクチルアルコール、ノニルアルコール、デシルアルコール、ラウリルアルコール、トリデシルアルコール、テトラデシルアルコール、ペンタデシルアルコール、ヘプタデシルアルコール、オクコデシルアルコール(ステアリアルアルコール)、ノナデシルアルコール、エイコシルアルコール、セリルアルコール、メリシルアルコール、等が挙げられる。好ましい直鎖状モノアルコールは、炭素数5~40である。

【0022】炭素数4~50の分岐状モノアルコールとしては、2-エチルヘキサノール、メチル-1-ノナノール、ジメチル-1-オクタノール、テトラメチル-1-ヘキサノール、3-エチル4, 5, 6-トリメチルオクタノール、4, 5, 6, 7-テトラメチルノナノール、4, 5, 8-トリメチルデカノール、4, 7, 8-トリメチルトリデカノール、トリデカノール、テトラデカノール、2-ヘキシルドデカノール、2-ヘキサデシルオクタノール等が挙げられる。好ましい分岐状モノアルコールは、炭素数4~35である。モノアルコールは、ポリオール100重量部に対して0.5~10重量部の割合で用いられる。

【0023】本発明におけるNCO基末端プレポリマーのNCO含量は、15~30重量%が好ましく、20~30重量%がさらに好ましく、25~28重量%が最も好ましい。このような500~5000の分子量を有するポリオールに必要に応じてモノオールを加えて変性することでNCO基末端水分散型プレポリマーとし、且つ有機層の粘度調整、無機層との混和性の向上、混合後の液安定性の向上等することができる。また目的により必要に応じて両末端封鎖型ポリオキシエチレングリコール類を有機層に添加することができる。

【0024】本発明の粘度調整剤としては、エチレンカーボネート(以下、ECと略す)、プロピレンカーボネ

ート（以下、PCと略す）、ジメチルカーボネート等のカーボネート類や脂肪族カルボン酸エステル類等が挙げられる、特にカーボネート類が好ましい。これらは単独又は2種以上の混合物として使用することができる。このような粘度調整剤は、NCO基末端プレポリマー100重量部に対して1～15重量部使用するのが好ましい。

【0025】本発明に使用される（B）成分のケイ酸塩水溶液は、例えばケイ酸塩水溶液は一般に水ガラスと呼ばれているもので、二酸化ケイ素を20～40重量%、酸化ナトリウムを5～20重量%含有する水溶液が好ましい。本発明に最も適したものは二酸化ケイ素を28～32重量%、酸化ナトリウムを11～13重量%含有する水ガラスである。水性シリカゾルとしては、固形分としてシリカを例えば15～20重量%含有し水を分散媒とする透明性の膠質液である。本発明においては、水性シリカゾル単独あるいはこれとケイ酸塩水溶液の併用より、ケイ酸塩水溶液とくにケイ酸ソーダ水溶液を単独で使用するほうが生成発泡樹脂の物性上好ましい。

【0026】本発明に使用されるカップリング剤としては、チタネート系カップリング剤、シラン系カップリング剤等が挙げられ、これにより（A）有機系混合物と（B）無機系混合物との相溶性を向上させて、土壌への浸透性や充填性に優れた均質な発泡性樹脂を形成する。このうちシラン系カップリング剤が特に好ましい。これらは単独又は2種以上の混合物として使用することができる。カップリング剤の使用量は、NCO基末端プレポリマー100重量部に対して0.05～10重量部が好ましく、更に好適には0.1～5.0重量部である。

【0027】チタネート系カップリング剤としては、例えばテトラ-*n*-ブトキシチタン、テトライソプロポキシチタン、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、イソプロピル-*n*-ドデシルベンゼンスルホニルチタネート、イソプロピルトリ（ジオクチルピロホスフェート）チタネート、テトライソプロピルビス（ジオクチルホスファイトチタネート、テトラオクチルビス（ジトリデシルホスファイト）チタネート、テトラ（2,2-ジアルキルオキシメチル-1-ブチル）ビス（ジトリデシル）ホスファイトチタネート、ビス（ジオクチルピロホスフェート）オキシアセテートチタネート、ビス（ジオクチルピロホスフェート）エチレンチタネート、イソプロピルトリオクチノイルチタネート、イソプロピルジメタクリロイルイソステアロイルチタネート、イソプロピルイソステアロイルジアクリルチタネート、イソプロピルトリ（ジオクチルホスフェート）チタネート、イソプロピルトリクミルフェニルチタネート、イソプロピルトリ（*N*-アミノエチル-アミノエチル）チタネート等が挙げられる。具体的には例えば、味の素製のプレニアクトKR TTS、KR 46B、KR 5

5、KR 41B、KR 38S、KR 138S、KR 238S、338X、KR 12、KR 44、KR 9SA、KR 34S等が挙げられる。

【0028】シラン系カップリング剤としては、例えばγ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシランなどのビニルシラン化合物やβ-（3,4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシランなどのエポキシシラン化合物やγ-アミノプロピルトリエトキシシラン、*N*-β（アミノエチル）γ-アミノプロピルメチルジメキシシランなどのアミノシラン化合物やγ-メルカプトプロピルトリメトキシシランなどのメルカプトシラン化合物等が挙げられる。具体的には例えば、日本ユニカー製のA-174、A-187等が好ましい。カップリング剤を使用することにより（B）成分の相溶性が良くなり、（A）成分と（B）成分の混合が良好となって土壌等へ注入後は、密着性が良く、発泡倍率の良い安定したポリウレタン発泡体となる。

【0029】本発明に用いられるアミン系触媒としては、好適には、長鎖のアミン類、イミダゾール類を例示することができる。長鎖のアミン類としては、例えば*n*-ブチルアミン、*n*-オクチルアミン、*n*-ドデシルアミン、*n*-ヘキサメチルアミン等があり、三級アミンとして、*N*, *N*-ジメチル-*n*-ドデシルアミン、*N*, *N*-ジメチル-*n*-テトラデシルアミン、*N*, *N*-ジメチル-*n*-ヘキサデシルアミン、*N*, *N*-ジメチル-*n*-オクタデシルアミン等が挙げられる。また、イミダゾール類としては例えば、1-メチルイミダゾール、2-メチルイミダゾール、1,2-ジメチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、1-イソブチル-2-メチルイミダゾール等が挙げられる。これらは単独又は2種以上の混合物として使用することができる。これらのアミン系触媒の使用量は、ケイ酸塩水溶液及び／又は水性シリカゾル100重量部に対して0.1～10重量部が好ましい。

【0030】発泡剤としては、水のほかに、アセトン、イソヘプタン、ヘキサン、メチレンクロライド、尿素、ホウ砂、ホウ酸、ニトロエタン等が挙げられる。環境保護の目的からは、水が最も好ましい。この使用量は、ケイ酸塩水溶液及び／又は水性シリカゾル100重量部に対して0.1～10重量部が好ましい。

【0031】本発明に用いられる界面活性剤としては、（A）有機系混合物と（B）無機系混合物との混合操作において、分散や発泡のための整泡剤等としての性能も有している。このような界面活性剤は、例えば、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド等のアルキレンオキシドの必要な数を含むポリグリコールエーテルと、少なくとも1個の反応性水素原子を含む有機化合物とを縮合することによって得られる。

この少なくとも1個の反応性水素原子を含有する有機化合物としてはアルコール、フェノール、チオール、第一又は第二アミン、カルボン酸又はスルホン酸、それらのアミドや、1個以上のアルキル置換基を有するフェノール系化合物のポリアルキレンオキシド誘導体を挙げることができる。

【0032】好ましい界面活性剤としては、プルロニック型界面活性剤を挙げることができ、これは一般には、ブチレンオキシド、アミレンオキシド、フェニルエチレンオキシド、シクロヘキセンオキシド、プロピレンオキシド、又はそれらの混合物のような、1，2-アルキレンオキシドまたは置換アルキレンオキシドをアルカリ触媒の存在下で重合させて、水に不溶性のポリアルキレングリコールを製造し、次いで同条件下でエチレンオキシド等の必要なモル数と縮合して得られる。更に、トリプロピレン、テトラプロピレン、ペンタプロピレン、ジトリブチレン、トリイソブチレン、テトラブチレン、プロピレンイソブチレン及びトリブテン等のようなポリオレフィンと一酸化炭素及び水素との触媒反応によって生成するアルデヒドを還元して得られるアルコールに、必要なモル数のエチレンオキシドを反応させて得られる非イオン性界面活性剤等を挙げることができる。

【0033】また、シリコン系界面活性剤があり、これには、活性水素基を有するものと含有しないものがある。好ましいのは活性水素基を含有しないものである。例えば、日本ユニカー製のL-5340、ター・ゴールドシュミット製のB-8451、B-8407等を挙げることができる。界面活性剤の使用量は、NCO基末端プレポリマー100重量部に対して0.05～5重量部が好ましい。また界面活性剤は、(A)有機系混合物、(B)無機系混合物のいずれか一方、又は双方に添加することができる。整泡剤としての効果のあるものとしては、各種のシロキサンポリアルキレンオキサイドブロック共重合体が挙げられ、水に分散又は溶解可能なものが選択され、その選択は配合処方によって決定される。添加することによって発泡倍率の良い良好な発泡体を得ることができる。

【0034】本発明においては、(B)無機系混合物中にさらに分散剤、増粘剤、老化防止剤、耐熱性付与剤、坑酸化剤等を添加することができる。一般的に非反応型の添加剤は樹脂中に取り込まれた後、僅かづつ樹脂外へしみ出してくるのが通例で、土壌安定化という目的の本発明においては好ましくない。しかしながら本発明の添加剤、又は必要に応じて用いられる両末端封鎖型ポリオキシエチレングリコール類は樹脂外へのしみ出しはほとんど観察されない。本発明で得られる組成物は発泡性であり、且つ無機及び有機の双方の良好な特性を発揮する。

【0035】例えば、珪酸アルカリ金属塩の水溶液を、HDIの三量体、又は二量体と三量体の混合物と反応さ

せると、イソシアネート相が水と反応し、生成した二酸化炭素が、物質中で発泡に寄与し、二酸化炭素の一部は、周囲の珪酸塩水性相と反応して界面をゲル化する。この様にして得られた発泡体は、発泡したポリ尿素の非凝集帯を含有する珪酸発泡体の性質を有しており、碎け易く、強度は小さい。また、量的に大過剰のジイソシアネートを使用した場合は、得られる生成物はポリ尿素発泡体であり、その中に非凝集性の珪酸塩層が分散することになる。従ってこの生成物はシリカを充填したポリ尿素発泡体の性質を示し、碎け易く、無機質としての耐火性も乏しい。

【0036】本発明の特徴は、2種の相のコロイド状分布と相互浸透にあり、それがキセロゾルの特性である強度な特有の表面相互作用又は界面相互作用を可能にする。このコロイド状の形態は、ケイ酸塩水溶液及び/又は水性シリカゾルと混合される物質が、カップリング剤と末端基がNCO基の水分散型プレポリマーであってはいじめて得ることが出来るのである。このようなNCO基末端プレポリマーとカップリング剤等との併用によって、水性無機相と有機相が均質に分布し、その結果、化学的相互作用が増加し、新しい複合材料が得られる。これらの併用によって、コロイド繊維構造を生成し、その結果、2種の相は凝集相として存在することができ、均質な複合物質が得られることになり、有機質及び無機質各々の利点が充分に発揮されることになる。

【0037】粘度調整剤は、強制混合される2液の混和性を向上させることを目的として、2液の粘度を出来る限り接近させる様選択使用される。水性無機相には必要に応じてカルボキシルメチルセルロースのような水溶性の増粘剤類が添加され、有機相には粘度調整剤が粘度を低下させ浸透性を改善するために添加される。

【0038】本発明の(A)有機系混合物と(B)無機系水性混合物からなる土壌安定化ポリウレタン系発泡樹脂組成物は、空隙やクラックの多い軟質ないし不安定な地盤、岩盤、破碎帯層等の土壌に注入し固結させるが、注入固結する方法については特に限定はなく、公知の方法はいずれも採用しうる。例えば、(A)有機系混合物及び(B)無機系混合物の注入量、圧力、配合比等をコントロールしうる比例配合ポンプを用い、(A)有機系混合物と(B)無機系混合物とを別々のタンクに入れ、岩盤等の所定箇所(例えば、所定間隔で穿設された複数の孔)に、予め固定されたスタチックミキサーや逆止弁等を内装した有孔のロックボルトや注入ロッドを通して、この中に前期タンク内の各成分を加圧注入し、スタチックミキサーを通して、所定量の各成分を均一に混合し、不安定な岩盤や地盤等の所定の土壌に注入浸透、硬化させて固結安定化する方法を挙げることができる。また例えば、トンネルの天井部に注入する場合には、注入に先立ち、例えば所定の間隔でレッグオーガー等を用いて削孔し、所定の深さ、削孔角度の注入孔を設け、こ

の注入孔にスタチックミキサー及びロックボルトを挿入し、このロックボルトの口元を、注入薬液の逆流を防ぐために、急結セメントや発泡硬質ポリウレタン樹脂を予め含浸させたウエス等を用いてシールし、前記組成物を前記と同様の方法で注入する。一般に、注入孔1個あたり前記組成物は30～200kg注入される。

【0039】

【発明の効果】以上説明した通り、本発明により、従来公知の無機-有機複合系の土壌安定化のための薬液において生じ易い欠点、すなわち発泡体としての不均質化、不安定化、砕け易さや、不必要な内部発熱等を容易に解決することが可能になり、更に、粘度や反応速度が適当で土壌への浸透性及び充填性に優れかつ難燃性（の無機、有機双方の特性）を有する発泡性樹脂を得ることができる。また、本発明の土壌安定化工法により、山岳トンネル、大断面トンネル掘削工事、大深度地下土木工事等において、土壌を広範囲に確実にしかも高強度に安定化し止水することができる。

【0040】

【実施例】以下、本発明の実施例について詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。特にことわりのない限り、実施例中の「部」及び「％」はそれぞれ「重量部」及び「重量％」を示す。

土壌安定化ポリウレタン発泡樹脂組成物

(A) 成分の調整：NCO基末端プレポリマー用成分として、HDIの三量体、又はHDIのウレジオン二量体（以下、HDIの二量体と略す）とHDIの環状三量体（以下、HDIの三量体と略す）の混合物、活性水素基含有化合物を用い、粘度調整剤を加えて調整した。

(B) 成分の調整：珪酸ナトリウムの水溶液、添加剤、水等から調整した。

〔土壌安定化ポリウレタン発泡樹脂の製造〕(A)成分と(B)成分を注入機のマシンタンクにそれぞれ所定量仕込み、送液ポンプ及びスタチックミキサーを通して一定量の容器に吐出し、発泡体を試験した。

【0041】〔土壌安定化ポリウレタン発泡樹脂組成物及び製造方法〕

(HDIの三量体、又はHDIの二量体とHDIの三量体の製造)

HDIの三量体(A-1)の製造

温度計、攪拌機、窒素シール管を備えた500mlセパラブルフラスコにHDI 300部を入れ、次に触媒としてカブリン酸カリウム0.06部、助触媒としてフェノール 0.3部を加え、60℃で4.5時間イソシアヌレート化反応を行なった。この反応液に停止剤としてリン酸を0.042部加え、反応温度で1時間攪拌後、分子蒸留装置により遊離HDIを除去した。得られた液は、淡黄色透明液体でNCO含量22.0％、粘度2100mPa・s/25℃、遊離HDI含量0.4％であった。このHDIの三量体をA-1とする。

【0042】HDIの三量体(A-2)の製造

温度計、攪拌機、窒素シール管を備えた500mlセパラブルフラスコにHDI 300部、ポリオールとして1, 3-BD 2.4部を入れ、フラスコ中の空気を窒素で置換し、攪拌しながら反応温度80℃に加温し、同温度で2時間反応しNCO含量を測定したところ48.8％であった。次に触媒としてカブリン酸カリウム0.06部、助触媒としてフェノール 0.3部を加え、60℃で4.5時間イソシアヌレート化反応を行なった。この反応液に停止剤としてリン酸を0.042部加え、反応温度で1時間攪拌後、分子蒸留装置により遊離HDIを除去した。得られた液は、淡黄色透明液体でNCO含量21.0％、粘度2200mPa・s/25℃、遊離HDI含量0.4％であった。このHDIの三量体をA-2とする。

【0043】HDIの三量体(A-3)の製造

A-1と同様の装置を用いてHDI 300部、1, 3-BD 10.2部、触媒としてプロピオン酸カリウム0.06部、フェノール 0.3部、リン酸 0.072部を用いてA-2と同様に反応を行なった。HDIにポリオールを反応後はNCO含量は45.3％であった。蒸留後は、NCO含量19.2％、粘度2800mPa・s/25℃、遊離HDI含量0.3％であった。この変性体をA-3とする。

【0044】HDIの三量体(A-4)の製造

A-2と同様の装置を用いてHDI 300部、1, 6-HD 3.3部、ウンデシル酸ナトリウム0.03部、リン酸 0.198部を用いてA-2と同様に反応を行なった。HDIにポリオールを反応後はNCO含量48.6％であった。蒸留後は、NCO含量20.5％、粘度3000mPa・s/25℃、遊離HDI含量0.4％であった。このHDIの三量体をA-4とする。

【0045】HDIの二量体とHDIの三量体(A-5)の製造

A-2と同様の装置を用いてHDI 300部、NPG 6.4部、トリブチルホスフィン0.4部、リン酸 0.6部を用いてA-2と同様に反応を行なった。反応後はNCO含量37.1％であった。蒸留後は、NCO含量21.2％、粘度215mPa・s/25℃、遊離HDI含量0.2％であった。このHDIの二量体は、32％、HDIの三量体は、28％であった。このHDIの二量体とHDIの三量体をA-5とする。

【0046】HDIの二量体とHDIの三量体(A-6)の製造

A-5と同様の装置を用いてHDI 300部、2-BEPD 6.0部、トリブチルホスフィン0.3部、パラトルエンスルホン酸メチル 0.33部を用いてA-5と同様に反応を行なった。反応後はNCO含量39.0％であった。蒸留後は、NCO含量21.9％、粘度170mPa・s/25℃、遊離HDI含量0.2％であった。HDIの二量体43％、HDIの三量体31％であった。このHDIの二量体とHDIの三量体をA-6とする。

【0047】実施例1〜7

〔土壌安定化ポリウレタン発泡樹脂組成物〕

(A)成分の調整：NCO基末端プレポリマー用成分として、HDIの三量体、又はHDIの二量体と三量体の混合物、活性水素基含有化合物を用い、粘度調整剤を表1に示す。

(B)成分の調整：珪酸ナトリウムの水溶液、添加剤、水等を表1に示す。

土壌安定化ポリウレタン発泡樹脂の製造

(A)成分のNCO基末端プレポリマーは、イソシアネートと活性水素基含有化合物を80℃まで昇温したのち、3時間反応させて得た。次に粘度調整剤を加え

(A)成分Aを得た。(B)成分は、表1の原料を15分間高速混合して(B)成分を得た。5℃及び25℃雰囲気下に24時間放置したが液分離はみられなかった。次に(A)成分と(B)成分を注入機のマシンタンクにそれぞれ所定量仕込み、送液ポンプ及びスタティックミキサーを通して一定量500mlのビーカーに吐出した。反応性及び発泡体物性を表1に示す。

【0048】実施例8〜14

〔土壌安定化ポリウレタン発泡樹脂組成物〕

(使用した原料の説明)

MDI(1)：ポリメリックMDI、日本ポリウレタン製、ミリオネートMR-200(以下、MR-200と略す)とA-1とを70部/15部の混合物

MDI(2)：MR-200とA-2とを75部/15部の混合物

MDI(3)：MR-200とA-3とを70部/15部の混合物

MDI(4)：MDI系ネリイソシアネート、日本ポリウレタン製、コロネート1104とA-4とを70部/15部の混合物

MDI(5)：MDI系ポリイソシアネート、日本ポリウレタン製、4,4'-MDIを72部、2,4'-MDIを25部、2,2'-MDIを3部との比率の混合物75部とA-525部との混合物

MDI(6)：MR-200とA-6とを70部/30部の混合物

MDI(7)：MR-200とHDIと1,3-BDとを反応させたNCO含量45.3%品とを70部/30部の混合物

PPG(1)：官能基数2、分子量3500、EO含量80%

PPG(2)：官能基数2、分子量3000、EO含量85%

PPG(3)：官能基数2、分子量2000、EO含量95%

PPG(4)：官能基数2、分子量400、EO含量80%

モノアルコール(1)：オクチルアルコール

モノアルコール(2)：2-エチル-1,3-ヘキサノール

珪酸水溶液：東曹産業製、2号(N5)100部に水5部の溶液

3級アミン触媒(1)：N,N-ジメチル-n-ドデシルアミン

3級アミン触媒(2)：N,N-ジメチル-n-テトラデシルアミン

イミダゾール系触媒：2-メチルイミダゾール

カップリング剤(1)：日本ユニカー製、A-174

カップリング剤(2)：日本ユニカー製、A-187

界面活性剤：テー・ゴールドシュミット製、B8541

【0051】(発泡体の物性試験方法) JIS A 9 514に準じて行った。また、一軸圧縮強度は、3倍発

(A)成分の調整：NCO基末端プレポリマー用成分として、HDIの三量体、又はHDIの二量体と三量体の混合物、活性水素基含有化合物を用い、粘度調整剤を表2に示す。

(B)成分の調整：珪酸ナトリウムの水溶液、添加剤、水等を表2に示す。

土壌安定化ポリウレタン発泡樹脂の製造

(A)成分のNCO基末端プレポリマーは、イソシアネートと活性水素基含有化合物を80℃まで昇温したのち、3時間反応させて得た。次に粘度調整剤を加え

(A)成分Aを得た。表2に示す。(B)成分は、表2の原料を15分間高速混合して(B)成分を得た。5℃及び25℃雰囲気下に24時間放置したが液分離はみられなかった。次に(A)成分と(B)成分を注入機のマシンタンクにそれぞれ所定量仕込み、送液ポンプ及びスタティックミキサーを通して一定量500mlのビーカーに吐出した。反応性及び発泡体物性を表2に示す。

【0049】比較例1〜3

表3に示す(A)成分と(B)を用い、実施例1と同様にして発泡体を得て試験した。結果を表3に示す。

【0050】

泡体を測定した。

【0052】

評価基準

【表1】

○：良好 ×：柔らかく不良

実施例		1	2	3	4	5	6	7
A 無機系混合物	MDI (1) MDI (2) MDI (3)	85	85	85	85	85	85	85
	PPG (1) PPG (2) PPG (3) モノアルコール (1) モノアルコール (2)	5	5	5	5	5	0.1	5 0.1
	E C P C	10	10	10	10	10	10	10
	(A) 粘度 (mPa. s/25℃)	130	130	130	130	130	130	130
	B ケイ酸水溶液	100	100	100	100	100	100	100
B 有機系混合物	3級アミン触媒 (1) 3級アミン触媒 (2) イミダゾール系触媒	0.5	5.0	2.8	1.0	3.0	5.0	2.0
	カップリング剤 (1) カップリング剤 (2) 界面活性剤	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5 2.0	4.5 2.0
	反応性 クリームタイム (秒) ライズタイム (秒)	31.7 85.4	31.2 62.2	30.0 53.9	40.2 60.2	20.0 40.1	45.0 68.8	40.0 58.8
(B) 粘度 (mPa. s/25℃)		130	130	130	130	130	130	130
物性	発泡倍率 (倍) フォーム外観	8.0 ○	8.0 ○	8.0 ○	8.0 ○	8.0 ○	8.0 ○	8.0 ○
	一軸圧縮強度 (Kg/cm ²) 燃焼性	45.2 ○	45.8 ○	45.3 ○	45.6 ○	45.2 ○	45.8 ○	46.1 ○

【0053】

【表2】

実施例		8	9	10	11	12	13	14
A成分	MDI (4) MDI (5) MDI (6)	85	85	85	85	85	85	85
	PPG (1) PPG (2) PPG (3) モノアルコール (1) モノアルコール (2)	5	5	5	5	5	5	5
	粘度調整剤	10	10	10	10	10	10	10
	E C P C							
(A) 粘度 (mPa.s/25°C)		130	130	130	130	130	130	130
B成分	珪酸水溶液	100	100	100	100	100	100	100
	3級アミン触媒 (1) 3級アミン触媒 (2) イミダゾール系触媒	0.5	0.8	1.0	1.0	3.0	5.0	2.0
	カップリング剤 (1) カップリング剤 (2) 界面活性剤	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	2.0	2.0
(B) 粘度 (mPa.s/25°C)		130	130	130	130	130	130	130
発泡性	クリームタイム (秒) ライズタイム (秒)	34.3 85.2	30.1 68.3	25.0 62.7	32.1 73.0	27.8 51.6	48.0 79.5	38.0 69.5
	発泡倍率 (倍)	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0
	フォーム外観	○	○	○	○	○	○	○
	一軸圧縮強度 (Kg/cm ²)	45.2	45.8	45.3	45.6	45.2	45.8	46.1

【0054】

【表3】

比較例		1	2	3
A成分	M D I (7)	85	85	85
	P P G (1) P P G (2) P P G (3) モノアルコール(1) モノアルコール(2)	5 0.2	 5 0.2	5
	粘度調整剤		10	10
	E C P C			
B成分	珪酸塩水溶液	100	100	100
	3級アミン触媒(1) 3級アミン触媒(2) イミダゾール系触媒	0.5	2.0	5.0
	カップリング剤(1) カップリング剤(2)	0.5	0.5	0.5
発泡性	クリームタイム(秒) ライズタイム(秒)	51.7 110	45.2 120	55.2 121
	発泡倍率(倍)	1.5	1.6	1.5
	フォーム外觀	×	×	×
	一軸圧縮強度(Kg/cm ²)	測定不能		

【0055】実施例15

破砕帯を有するトンネル天盤部に、42mmφビットのレッグオーガーにより2m間隔で削孔角度25〜35°（トンネル掘削方向に対しての角度）で5個削孔し、この孔に炭素鋼製の注入ボルト（外径27.2mm、内径15mm、長さ3m、静止ミキサー及び逆止弁内蔵）を挿入し、口元部分30cmに2液硬質発泡ポリウレタン樹脂を含浸させたメリヤス製ウエスを鉄棒で押し込みシールした。次いで、この固定した各注入口に、実施例1で調整した（A）無機系混合物の水溶液と（B）有機系混合物を表1に示す比率で、注入圧20〜50kg/cm²で1孔あたり80〜120kg注入した。注入してから50分後に、掘進によりトンネル地盤の状態を調査したところ、半径5mの半球状で、固結安定化しており、この範囲からは漏水は全く認められなかった。注入固結部分をサンプラーで5cmφ×10cmの円柱形状にサンプリングし、一軸圧縮強度を測定したところ、180kg/cm²であつた。なお、未改良部は破砕帯のためサンプリングが不可能であつた。

【0056】比較例4

破砕帯を有するトンネル天盤部に42mmφビットのレッグオーガーにより2m間隔で削孔角度25〜35°（トンネル掘削方向に対しての角度）で5個削孔し、この孔に炭素鋼製の注入ボルト（外径27.2mm、内径15mm、長さ3m、静止ミキサー及び逆止弁内蔵）を挿入し、口元部分30cmに2液硬質発泡ポリウレタン樹脂を含浸させたメリヤス製ウエスを鉄棒で押し込みシールした。次いで、この固定した各注入口に、比較例1で調整した（A）無機系混合物の水溶液と（B）有機系混合物を表3に示す比率で、注入圧20〜50kg/cm²で1孔あたり80〜120kg注入した。注入してから50分後に、掘進によりトンネル地盤の状態を調査したところ、半径1.5mの半球状で、固結安定化していたが、僅かに漏水が認められた。注入固結部分をサンプラーで5cmφ×10cmの円柱形状にサンプリングし、一軸圧縮強度を測定したところ、100kg/cm²であつた。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

C08G 101:00)

C09K 103:00

識別記号 庁内整理番号

F I

技術表示箇所